



1

⑤ BUNDESREPUBLIK ④ Übersetzung der

DEUTSCHLAND



④ europäischen Patentschrift ④ Int.Cl.<sup>7</sup>  
 ④ EP 0 948 548 B1 C 08 F 2034  
 ④ DE 697 08 324 T2 C 08 F 2050

EP 97 953 977.2  
 CATALYSE

(7)

DE 697 08 324 T 2

DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT	
① Deutsches Aktenzeichen:	① 9616362
② PCT-Aktenzeichen:	② 30.12.1996 FR
③ Europäisches Aktenzeichen:	③ 97 953 977.2
④ PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	④ WO 98/25463
⑤ PCT-Anmeldeat:	⑤ 30.12.1997
⑥ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	⑥ 9.7.1998
⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	⑦ 13.10.1999
⑧ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	⑧ 14.11.2001
⑨ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	⑨ 25.7.2002
⑩ Unionspriorität:	⑩ Erfinder: PERICHAUD, Alain, F-13013 Marseille, FR; BAUDRILLE, Florence, F-13008 Marseille, FR; PANAIVA, Christophe, F-13008 Marseille, FR; Catalys, Marseille, FR
⑪ Vertreter:	⑪ WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und Rechtsanwälte, 81541 München
⑫ Benannte Vertragsstaaten:	⑫ DE, ES, FR, GB, GR, IT, NL

③ QUARTÄRE AMMONIUMGRUPPEN ENTHALTENDE ANTIBAKTERIELLE POLYMERE VERWENDUNG  
DAVON ZUR HERSTELLUNG VON ANTIBAKTERIELLEM MATERIAL

Die Erfindung betrifft auch ihr Herstellungsverfahren sowie ihre Verwendungen zum Erhalten antimikrobiellen Materials mit selbst-gleitenden, selbst-rutschenden oder antistatischen Eigenschaften oder als Bindemittel für Überzüge oder Anstriche.

Die Gewinnung von Polymeren mit quaternären Ammoniumgruppierungen ist in einigen Patenten oder Patentanmeldungen beschrieben.

Die WO 95/27473 beschreibt ein Polymer mit Kohlenstoffgerüst, das quaternisierte Stickstoffatome umfasst, wovon einer der Substituenten hydrophob ist und wenigstens 8 Kohlenstoffatome aufweist und eine Anti-Transpirationsaktivität aufweist.

Die DE 4 242 082 beschreibt Acrylamid- oder Methacrylamidcopolymeren, welche quaternäre Ammoniumgruppen umfassen, deren Gehalt 20 % der Masse des Endproduktes nicht überschreiten dürfen.

Anmerkung: innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 InPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 697 08 324 T 2

Die WO 91/09915 beschreibt eine schmutzabweisende Zusammensetzung, gebildet aus einem hydrolysierbaren Bindemittel, das Sulfonsäuregruppen und quaternäre Ammoniumsalze enthält (wobei die letzteren durch eine ionische oder nicht-kovalente Bindung verbunden sind).

Die EP 0 270 465 betrifft quaternäre Ammoniumverbindungen, welche auf ein chloriertes Vinylharz durch eine nicht hydrolysierbare oder gegen Wasser nicht empfindliche Verbindung aufgeprägt sind.

Die EP 0 156 632 beschreibt ein Copolymer, das Acryl- oder Methacrylester umfasst, welche gegebenenfalls quaternäre Ammoniumfunktionen umfassen können und durch Copolymerisation eingebauchte Organozinnverbindungen enthält, in einer Anwendung für antischmutzabweisende Unterwasseranstriche.

Die WO 84/02915 beschreibt Polymere, welche Acryl- oder Methacrylester umfassen, welche hydrolysierbare Einheiten umfassen und gegebenenfalls quaternäre Ammoniumfunktionen aufweisen können, in einer Anwendung für schmutzabweisende Unterwasseranstriche.

Weitere Veröffentlichungen, insbesondere die EP 0 494 554, EP 0 657 478 und EP 0 373 852, betreffen quaternäres Ammonium mit hauptsächlich kurzen Ketten von unter 4 Kohlenstoffatomen, die an einem Acrylerüst gebunden sind. Diese Dokumente beschreiben vernetzte und manchmal mit weiteren vinylischen Monomeren copolymerisierte Produkte. In allen Fällen ist der Gehalt an quaternärem Ammonium gering.

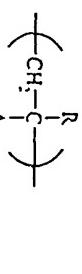
Man hat nun herausgefunden, dass Polymere, welche quaternäres Ammonium in dominierender Menge enthalten, eine optimale antimikrobielle, insbesondere antibakterielle, Aktivität aufweisen.

Darüber hinaus sind sie, aufgrund des potentiell hydrolysierbaren Charakters der Bindung (vom Amid- oder Esterotyp) der quaternären Ammoniumgruppen mit dem Harz, -dazu geeignet, den Materialien oder den Beschichtungen, die sie enthalten, eine selbstregenerierende Eigenschaft zu verleihen.

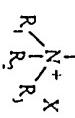
Die Erfindung betrifft daher gemäß einem ersten Aspekt, nicht-vernetzte Polymere, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aus einem Ester- und/oder Amidharz gebildet sind, an das sie durch eine kovalente, potentiell mit dem Wasser der quaternären Ammoniumsalze reaktiven Bindung gebunden sind und worin der Gehalt an quaternärem Ammonium wenigstens 1 mol/kg, verringungsweise wenigstens 2 mol/kg und insbesondere wenigstens 3 mol/kg beträgt, für ihre Verwendung als antimikrobielles, insbesondere antibakterielles Mittel.

Unter einem bevorzugten Aspekt beträgt der Gewichtsanteilsatz an quaternären Ammoniumsalzen wenigstens 80 % und vorteilhaftweise bis 100 % der Polymermasse.

Die Erfindung betrifft daher unter einem besonderen Aspekt: nicht-vernetzte Polymere, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aus einem Ester- und/oder Amidharz gebildet sind, an das sie durch eine kovalente, potentiell mit dem Wasser der quaternären Ammoniumsalze reaktiven Bindung gebunden sind, der allgemeinen Formel (I)



(I)



worin:

- A eine Funktion

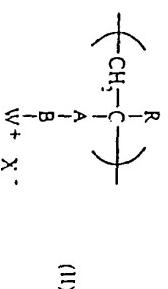


und/oder eine Amidfunktion

- R H oder CH<sub>3</sub> darstellt;
  - B eine lineare oder verzweigte C<sub>0</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylenkette darstellt oder eine Arylen- oder Arylalkylengruppe ist;
  - R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, identisch oder verschieden voneinander, jeweils eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylkette darstellen;
  - R<sub>3</sub> eine C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylkette oder eine Aryl- oder Arylalkylgruppe darstellt;
  - X<sup>-</sup> ein Anion darstellt,

worin der Gehalt an quaternärem Ammonium wenigstens 1 mol/kg beträgt.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung nicht-vernetzte Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem Harzester und/oder -amid gebildet sind, an den bzw. das durch eine kovalente, potentiell mit Wasser reaktive Bindung quaternäre Ammoniumsalze der allgemeinen Formel (II) gebunden sind:



WORLDS

- A eine Funktion
  - $\begin{array}{c} -C-O- \\ || \\ O \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} -O-C- \\ || \\ O \end{array}$



darstellt,

- $\begin{array}{c} -C-N- \\ || \\ O \\ || \\ O \end{array}$

  - R H oder  $CH_3$  darstellt;
  - B eine lineare oder verzweigte C<sub>0</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylenkette oder eine Arylen- oder Arylalkylengruppe darstellt;
  - W<sup>t</sup> ein gesättigter oder ungesättigter Heterozyklus ist, umfassend ein durch R<sub>4</sub> substituiertes Stickstoffatom, oder direkt mit A oder B verbunden ist und der auch neben dem quaternisierten Stickstoff eines oder mehrere Heteroatome, welche identisch oder verschieden voneinander sind, enthalten kann;
  - R<sub>4</sub> eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylkette oder eine Aryl- oder Arylalkylgruppe darstellt;
  - X<sup>-</sup> ein Anion darstellt,

... . . . .

Wenn R eine Arylen- oder Arylalkylengruppe darstellt und/oder R<sub>3</sub> eine Aryl- oder Arylalkylgruppe ist, kann der aromatische Ring beispielsweise eine Phenylgruppe sein und die Alkylgruppe kann 1 bis 5 Kohlenstoffatome umfassen.

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt betrifft die Erfindung nicht-vernetzte Polymere, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aus einem Ester- und/oder Amidharz gebildet sind, an das durch eine kovalente, potentiell mit dem Wasser der quaternären Ammoniumsalze reaktiven Bindung gebunden sind, welche gleichzeitig Einheiten der Formel (I) und (II), wie sie oben definiert sind, umfassen.

Vorteilhafterweise umfassen die Polymere der obigen Formeln (I) und/oder (II) einen Gewichtsprozentsatz von quaternären Ammoniumsalzen von wenigstens 80 %, vorteilhafterweise von bis zu 100 % der Polymermasse.

Dieser Gesamtmasseprozentsatz umfasst sowohl Ester- oder Amidfunktionen sowie auch Mischungen der zwei Funktionsarten.

Unter einem bevorzugten Aspekt ist der Gehalt an quaternärem Ammonium größer oder gleich 2 mol/kg und insbesondere größer oder gleich 3 mol/kg.

Das Anion X<sup>-</sup> wird unter den üblicherweise in diesem Anwendungsbereich verwendeten und dem Fachmann bekannten Anionen ausgewählt, wie beispielsweise in nicht beschränkender Weise Halogen, Sulfat, Phosphat, Nitrat, Cyan, Tosylat oder Metallanionen oder organischen Anionen, wie beispielsweise das Salicylat, Benzoat, Alcoholat, Acetat, Undecylynat.

Die Erfindung betrifft auch die Polymere der Formeln (I) und/oder (II), wie sie oben definiert sind, zu ihrer Verwendung als antimikrobielle, insbesondere antibakterielle, Mittel.

... . . . .

Gemäß einem letzten Aspekt betrifft die Erfindung auch die Verwendung der oben beschriebenen Polymere, insbesondere Polymere der Formeln (I) und/oder (II) zur Realisierung von Aufgaben, welche besonders mit den Polymeren verbunden sind, insbesondere im medizinischen Bereich zur Herstellung von medizinischen Materialien, wie beispielsweise Kathetern, gastrointestinalen Sonden, Taschen zur Aufnahme von Blut oder sogar von Bodenproben, Plattenverbindungen oder allen Gegenständen oder Materialien, wofür es wünschenswert ist, dass sie antimikrobielle, insbesondere antibakterielle, Eigenschaften besitzen.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der oben beschriebenen Polymere, insbesondere der Polymere der Formeln (I) und/oder (II) zur Herstellung von Anstrichen, nicht nur im maritimen Bereich, sondern auch beispielsweise für Reinräume (Clean Room) oder auch für Fassadenbeschichtungen, so tatsächlich überall, wo das Risiko der Entwicklung bzw. Ausbreitung von Mikroorganismen und insbesondere von Bakterien auftritt, wovor man diese schützen will.

Insbesondere betrifft die Erfindung Anstriche oder Beschichtungen, welche als Bindemittel wenigstens ein oben beschriebenes Polymer, insbesondere wenigstens ein Polymer der Formeln (I) und/oder (II) umfasst, in Verbindung mit einem flüchtigen Träger. Für diese Anwendung werden die Polymere der Erfindung in Verbindung mit herkömmlichen Anstrichzusammensetzungen verwendet, wie insbesondere Lösungsmitteln, beispielsweise einem Etheralkohol, Xylool oder Cyclohexan, und Pigmenten, wie beispielsweise Bariumsulfat, Titan- oder Eisenoxid.

Die potentiell mit dem Wasser reaktive, das heißt hydrolyzierbare Verbindung, zwischen den quaternären Ammoniumgruppen und dem Harz der Polymere gemäß der Erfindung zeigen überragende Eigenschaften in der Ausführungsform, wo sie eine Schicht-für-

# POLYACRYLATE

Schicht-Regenerierung aller Materialien auf Basis des Polymeres der Formeln (I) und/oder (II) zeigen, sei es, dass sie sich in Form einer Beschichtung eines Trägers befinden oder auch als Bestandteil dieses Elementes.

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der Polymere der Formeln (I) und/oder (II) zur Herstellung von selbstregenerierenden Materialien.

Die Erfindung betrifft auch die Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Polymere.

Man unterscheidet zwei hauptsächliche Herstellungsverfahren:

- Weg 1): Die Modifikation eines Polymeres oder eines Copolymeres durch Reaktion mit einem Alkylhalogenid;
- Weg 2): Die Polymerisation oder die Copolymerisation eines Monomeres, das eine quaternäre Ammoniumverbindung umfasst.

Die Monomere, die zum Erhalten der Polymere der Formel (I) nach einem oder weiteren der Herstellungswege verwendbar sind, sind, entweder hinsichtlich ihrer Polymerisation oder Copolymerisation vor der Quaternisierung oder im Hinblick auf ihre vorherige Quaternisierung vorzugsweise unter den Acrylaten, Methacrylaten, Ethylmethacrylat, Ethylmethacrylaten, Butylmethacrylaten, 2-Ethylhexylmethacrylaten, Methoxyethylmethacrylaten, Acetaten, Acrylamiden, Methacrylamiden, Maleinanhydriden und vinylischen Alkoholen ausgewählt.

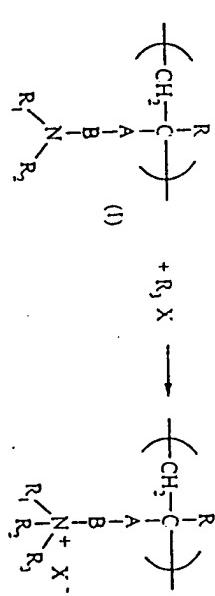
Zum Erhalten der Polymere der Formel (II) wird man Monomere vom Typ Methacryloyl- oder Acryloylpiperazin verwenden, die in diesem Bereich bekannt sind, wie sie beispielsweise in Macromol. Chem., 186, 1985, 1605 - 1611 beschrieben sind.

Gemäß einer ersten Variante des Weges 1 (Weg 1a) wird die chemische Modifikation in einem Schritt an einem Polymer vom Typ

# POLYACRYLATE

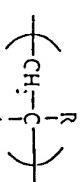
Polyacrylat durchgeführt, welcher eine tertiäre Aminfunktion umfasst, wie beispielsweise das 2-Dimethylaminoethylpolymethacrylat oder das Poly-*d*-dimethylaminopropylmethacrylamid. Diese Vorläufer werden durch Polymerisationsverfahren gewonnen, welche in diesem Bereich bekannt sind. Nach Auflösung dieser Polymere in Lösungsmitteln vom polaren Typ, wie beispielsweise Methanol, Propylenglycolmonomethylether oder einer Mischung aus Wasser/Aceton, kann man die tertiären Aminfunktionen durch ein Alkylhalogenid gemäß dem Schema 1a, unten, quaternisieren, wobei in A, B, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> die in der Formel (I) angegebene Bedeutung besitzen und X ein Halogenatom ist:

Schema 1a



Das durch R<sub>3</sub>X dargestellte Alkylhalogenid umfasst eine lange, lineare oder durch einen aromatischen Ring substituierte Kohlenstoffkette, wie beispielsweise Octylbromid, Lauryl- oder Benzylbromid.

Der Weg 1a ist gleichermaßen zur Herstellung der Polymere der Formel (III) verwendbar, wobei ein Polymer vom Polyacrylattyp Teil hat, das eine tertiäre Aminfunktion der Formel



$\text{N}^+ \text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3^- \text{X}^-$

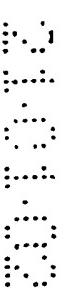


umfasst, worin W einen gesättigten oder ungesättigten Heterozyklus darstellt, der ein Stickstoffatom umfasst und über den Stickstoff hinaus des Weiteren eine oder mehrere Heteroatome, welche identisch oder verschieden voneinander sind, enthalten kann.

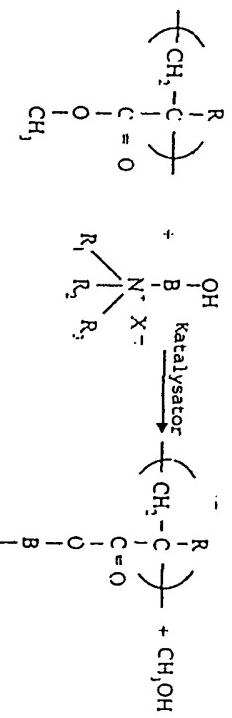
In diesem Fall ist das Alkyhalogenid durch die Formel  $\text{R}_4\text{X}$  vertreten, worin  $\text{R}_4$  die für die Formel (II) angegebene Bedeutung besitzt.

Die Ausgangskonzentration des Polymeres hängt von seiner gewichtsmolekularen Masse ab, welche zwischen etwa 50.000 und etwa 100.000 enthalten ist, und variiert im Allgemeinen zwischen 1 bis 50 %, bezogen auf das Verhältnis der Gesamtlösung, worin es enthalten ist. Die Konzentration an Alkyhalogenid ist Funktion des gewünschten Ammoniumgehaltes und variiert von 1 bis 100 %, bezogen auf die Anzahl von Molen an tertiärem, quaternärem Amin. Die Ausbeuten der Umsetzung liegen in der Größenordnung von 100 % (berechnet durch coulometrische Dosierung).

Gemäß einer zweiten Variante des Weges 1 (1b) ist die chemische Transformation auch ausgehend von einem Polymer des Typs Polymethylmethacrylat (PMMA) durch eine Umesterifizierung mit einem vorher quaternisierten Alkanolamin realisierbar. Gemäß dem obigen Reaktionsschema 1b, worin B, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und X die für die Formel (I) angegebene Bedeutung besitzen, wird das Polymer in einem ketonischen Lösungsmittel aufgelöst, wie beispielsweise Methylethyketon, Methylisoamylketon oder Methylisobutylketon, in einer Konzentration, die von 1 bis 50 % reicht. Man fügt im abgekühlten Zustand quaternisiertes Ethanolamin mit einem Katalysator, wie beispielsweise Diocetylzinnoxid, zu.



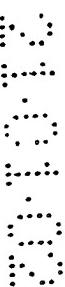
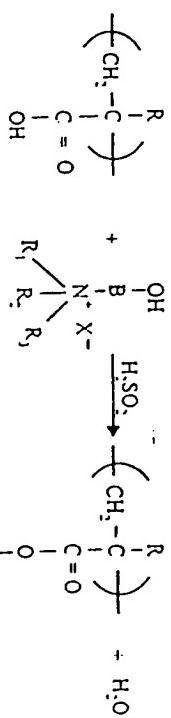
Schema 1b



Die Lösung wird während 10 Stunden auf 100°C erhitzt und das gebildete Methanol wird durch eine Apparatur vom Typ Dean Stark entfernt. Danach gewinnt man ein Produkt, dessen Ammoniumgehalt (pro Einheit) etwa 100 %, bezogen auf die Anfangsmenge, beträgt.

Gemäß einer dritten Variante des Weges 1 (Weg 1c) kann die chemische Umwandlung durch Esterifizierung an Polyacrylsäure durchgeführt werden. Dieses Polymer wird in bereits quaternisiertem Alkanolamin, dem man einen Umsetzungskatalysator, wie Schwefelsäure, und ein Lösungsmittel, wie Toluol oder Cyclohexan, welche die Entfernung von gebildetem Wasser erlauben, zusetzt, aufgelöst.

Diese Variante wird durch das nachfolgende Reaktionsschema 1c dargestellt, worin B, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und X die in der Formel (I) angegebene Bedeutung besitzen und R = H ist.

Schema 1c

Nach 5 Stunden azeotroper Destillation bei 130°C gewinnt man eine sehr viskose Mischung (deren Gewichtsmolekularmasse über etwa 100.000 liegt), der man Tetrahydrofuran zusetzt. Das vollständig quaternisierte Polymer scheidet aus.

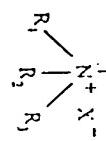
Eine vierte Variante des Weges 1, welche den Erhalt von Verbindungen der Formel (I) erlaubt, worin B, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> die oben angegebene Bedeutung für die Formel (I) besitzen und R = H ist, besteht darin, einen Polyalkohol, wie Polyvinylalkohol, mit einem halogenierten, insbesondere chlorierten, Säureanhydrid umzusetzen, dann in einer zweiten Stufe die das Halogenatom tragende Esterfunktion mit einem tertiären Amin umzusetzen, um ein quaternäres Ammonium zu erhalten.

Wie weiter oben angegeben ist, besteht die zweite Ausführungsform zum Erhalten von Polymeren der Formel (I) gemäß der Erfahrung, welche quaternäre Ammoniumsalze umfassen, die Polymerisation von Monomeren, welche quaternäres Ammonium umfassen, entweder in einem organischen Lösungsmittel (Weg 2a) oder in wässriger Phase (Weg 2b).

Die Monomere, welche quaternäres Ammonium enthalten, werden zunächst in Mischung in äquimolarer Menge eines Amines vom Methacryl- oder Methacrylamidtyp mit einem Alkyhalogenid, wie



es oben angegeben ist, hergestellt. Die Umsetzungstemperatur wird bei 100°C gehalten (die Umsetzung befindet sich in homogener Phase, wenn ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, während sie anfänglich heterogen ist, wenn Wasser verwendet wird). Das reine Produkt wird durch Verdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisierung unter Hitze in Tetrahydrofuran gewonnen.



Die Polymerisation von Monomeren, welche quaternäres Ammonium umfassen, kann in organischer Lösungsmittelphase durch Emulsion oder Lösung durchgeführt werden (Weg 2a): In diesem Fall fügt man dem erhaltenen Produkt Azobisisobutyronitril (AIBN) zu und man erhitzt auf eine Temperatur, die zwischen etwa 20°C und 200°C enthalten ist, vorzugsweise auf etwa 80°C.

Nach 4 Stunden Reaktionszeit hat die Viskosität der Mischung sehr stark zugenommen und die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer kann so in einer Anstrichsformulierung verwendet werden.

Wenn man die Polymerisation in wässriger Phase in Lösung oder Emulsion (Weg 2b) durchführt, werden die Monomere, welche quaternäres Ammonium umfassen und in Wasser löslich sind, entweder durch Zugabe von Peroxid, wie beispielsweise AIBN oder Benzoylperoxid, polymerisiert, entweder mit Hilfe eines Zünders bzw. Initiators vom Redox-Typ, gemäß im Stand der Technik bekannten Verfahren, indem man auf eine Temperatur, die zwischen etwa 20 und 120°C liegt, erhitzt. Es können Polymere mit erhöhtem Gewichtsmolekularmassen ( $\geq 100.000$ ) erhalten werden.

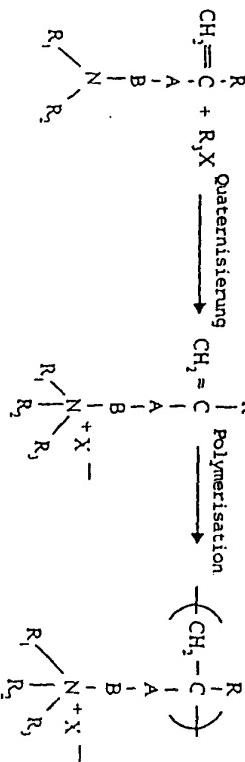
Das erhaltene Polymer präzipitiert und wird danach abgekühlt und getrocknet oder, wenn man das Polymer in organischer Phase zur direkten Verwendung in Anstrichsformulierungen gewinnen will, kann das Wasser durch Zugabe eines azeotropen Lösungsmittels, wie Etheralkohol, beispielsweise Monopropylglycol-



monomethylether, eliminiert werden

Das nachfolgende Reaktionsschema 2, worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, A, B und X die oben für die Formel (I) angegebene Bedeutung besitzen, veranschaulicht in allgemeiner Weise die zweite Ausführungsform zum Erhalten von Polymeren der Formel (I), das heißt die Quaternarisierung von Monomeren und deren Polymerisation.

Schema 2



Dieses Reaktionsschema ist auch zur Herstellung der Polymere der Formel (II) anwendbar, ausgehend von Monomeren der Formel

Veresterung von Polyacrylsäure (Weg Ic)

worin W die oben angegebene Bedeutung besitzt.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele veranschaulicht.

---

**BEISPIEL 1:**

### Chemische Modifikation eines Poly-2-dimethylaminoethylmethacrylates (Weg 1a)

In einem Zweihals-Kolben, ausgerüstet mit einer Kühleinrichtung und einem magnetischen Rührer, führt man 18,86 g (0,132 mol) Poly-2-dimethylaminoethylmethacrylat ein. Man fügt dann 12,7 g (0,066 mol) Bromoctan und 36 g Aceton zu. Nach 18 Stunden bei 70°C fügt man 30 g Propylenglycoldimonoethylether und Aceton zu und destilliert. Das Endprodukt findet sich demnach mit einem Trockenextrakt von 51 %, das zur Herstellung eines marinen Anstriches geeignet ist. Eine coulometrische Dosierung (sowie eine Infrarotspektrometrie-Analyse) zeigen die Anwesenheit von 2,03 mol Ammonium/kg pro Trockengewicht an.

Nach dem Abkühlen wird das Polymer durch Präzipitierung in Ether gewonnen. Die erhaltene Masse (9 g) wird durch Infrarotspektrometrie analysiert, welche die Gegenwart eines Carbonylesters bei  $1.730 \text{ cm}^{-1}$ , das sind 2,82 mol Ammonium/kg Trockenprodukt, anzeigen.

**BEISPIEL 3:**

Modifikation eines Monomeres, dann Polymerisierung in organischer Phase (Weg 2a)

In einen 3 l-Reaktor werden 200 g 2-dimethylaminoethylmethacrylat, 246 g Bromoctan in 450 g Propylen glycol monomethylether eingebracht. Nach 3 Stunden Reaktion bei 80°C erlaubt eine coulometrische Dosierung, einen Gehalt an Umsetzung von 100 % Chloridionen nachzuweisen. Das quaternisierte Monomer wird dann entweder durch Ausfällen in Hexan gereinigt oder für einen nachfolgenden Schritt verwendet (Polymerisation).

Der aus dem vorhergehenden Schritt stammenden Lösung fügt man 2 g Azobisisobutyronitril zu und die Temperatur wird progressiv erhöht. Nach 1 Stunde und 45 Minuten (das heißt bei einer Temperatur von 76°C) vermerkt man eine Erhöhung der Viskosität; die Umsetzung wird nun bei dieser Temperatur für 3 Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen erhält man ein Bindemittel für Anstriche, dessen Trockenextrakt 50 % beträgt. Das heißt, 2,75 mol Ammonium/kg Trockenprodukt.

**BEISPIEL 4:**

Modifikation eines Monomeres, dann Polymerisation in wässriger Phase (Weg 2b)

In einem 3 l-Reaktor fügt man 400 g 2-Dimethylaminoethylmethacrylat zu 500 g Bromoctan und 200 g Wasser zu. Am Anfang wird das Reaktionsmittel, das heterogen ist, auf 90°C erhitzt und die Reaktion wird durch coulometrische Dosierung verfolgt. Nach 4 Stunden Reaktion beträgt die Umwandlungsmenge an Chloridionen 100 % (die Reaktionsphase ist trüb und homogen). Das Produkt wird abgekühlt und ist zur Polymerisation verwendbar.

Zur wässrigen Lösung der vorhergehenden Stufe fügt man 400 g einer 1%igen wässrigen Lösung von Gummi arabicum und 5 g Azobisisobutyronitril zu. Die Mischung wird auf 80°C gebracht. Nach 1 Stunde Umsetzung steigt die Viskosität der Mischung sehr stark an und es tritt ein Niederschlag auf. Nach 2 Stunden bei dieser Temperatur wird der Reaktor auf etwa 30°C abgekühlt und das Polymer, das sich in Form einer weißen Paste zeigt, wird unter Vakuum getrocknet. Nach einer Woche Trockenzzeit erhält man einen weißen Feststoff, dessen infrarotspektrometrische Analyse das Verschwinden von Doppelbindungen des Ausgangsmonomeres und die Gegenwart von 2,75 mol Ammonium/kg trockenes Produkt bestätigt. Das Produkt kann dann in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst werden, um ein Bindemittel für einen marinen Anstrich zu erhalten.

**BEISPIEL 5: Herstellung eines Polymeres der Formel (II)****1) Herstellung des Monomers:**

In einem 250 ml Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer und einem Kühler, werden 5 g Methacryloylchlorid (0,048 Mol) mit 100 ml Methylethylketon (MEK) vermischt. Unter mechanischem Rühren gibt man tropfenweise eine Lösung von 4,8 g 2-Aminothiazol (0,048 Mol) in 50 ml MEK zu. Am Ende der Zugabe wird die Lösung auf 60°C während 4 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 50 ml basisches Wasser (Natriumhydrogencarbonat) zugegeben, um die gebildete Salzsäure zu neutralisieren. Man gewinnt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 7,5 g 2-Thiazolylmethacrylamid.

**1) Modifikation des Monomeres, dann Polymerisation (Weg 2a)**

In einem 100 ml Zweihalskolben, ausgerüstet mit einem magnetischen Rührer und einem Kühler, fügt man 5 g (0,030 Mol) 2-Thiazolylmethacrylamid, erhalten in Stufe 1), 14 g Propylen-

# 3.1.1.10.

colmonomethylether und 4,26 g (0,030 Mol) Iodmethan hinzu. Nach 10 Stunden Umsetzung bei 60°C zeigt eine coulometrische Dosierung einen Umwandlungsgrad der Iodionen von 100 %. Das quaternisierte Monomer wird dann entweder durch Ausfällen in Hexan gereinigt oder für den Schritt der Polymerisation verwendet.

Zu der oben erhaltenen Lösung fügt man unter mechanischem Rühren 0,06 g Azobisisobutyronitril zu und die Temperatur wird schrittweise auf 85°C erhöht. Nach 4 Stunden bei dieser Temperatur verzeichnet man eine Erhöhung der Viskosität der Mischung. Nach dem Abkühlen der Lösung erhält man ein Bindemittel mit einem Trockenextrakt von 40 %, das zur Herstellung eines Anstriches gebrauchsfertig ist. Das Polymer kann auch in Pentan ausgefällt werden, um ein Produkt mit einem Ammoniumgehalt von 3,22 mol/kg Trockensubstanz zu erhalten.

BEISPIEL 6:

Studie der antimikrobielle Eigenschaften der Polymere gemäß der Erfindung

Das Prinzip der Dosierung ist das Inkontaktebringen des Harzes, das ein Homopolymer mit 100 % quaternärem Ammonium pro bildender Einheit (an einer fixen Oberfläche) ist, mit einem bekannten Inoculum eines Bakterien- oder Pilzstamms (Staphylococcus aureus, Streptococcus faecalis, Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa oder Candida albicans) während einer Kontaktzeit t (1 oder 30 Minuten).

Das Bindemittel wird in sterilisierte Brunnen gegossen, dann wird das Lösungsmittel im Vakuum unter Hitze während einer Woche ausgetrieben. Eine bekannte Anzahl von Bakterienkolonien wird nun in Kontakt gebracht, dann wird ein Teil abgenommen und 48 Stunden inkubiert. In diesem Stadium bestimmt man dann die Anzahl verbliebener Kolonien.

# 3.1.1.10.

Polymer 1: N-Octyl-N,N-dimethylaminopropylmethacrylamidbromid  
 Polymer 2: N-Dodecyl-N,N-dimethylaminopropylmethacrylamidbromid  
 Polymer 3: N-Hexadecyl-N,N-dimethylaminopropylmethacrylamidbromid

Polymer 4: N-Octyl-N,N-dimethylaminopropylmethacrylamidchlorid

Polymer 5: N-Dodecyl-N,N-dimethylaminopropylmethacrylamidchlorid

Polymer 6: N-Hexadecyl-N,N-dimethylaminopropylmethacrylamidchlorid

Copolymer 7: N-Octyl-N,N-dimethylaminoethylmethacrylat(47%)-methacrylat(53%)-bromid

Copolymer 8: N-Octyl-N,N-dimethylaminoethylmethacrylat(65%)-methacrylat(45%)-bromid.

Die in der nachfolgenden Tabelle 1 berichteten Ergebnisse sind jene einer Dosierung, die mit einem Inoculum von Staphylococcus aureus durchgeführt wurden, wobei die Anfangszahl der Kolonien  $N_0 = 55 \cdot 10^6$  beträgt.

TABELLE 1

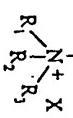
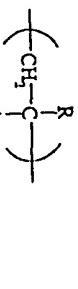
Polymer Nr.	Masse % quaternäres Ammonium	N = verbleibende Anzahl von Bakterienkolonien		
		Gehalt an quaternären Ammonium (mol/kg)	t = 1 min (N <sub>30</sub> )	Log (N <sub>0</sub> /N <sub>30</sub> )
1	100	2,75	0,75·10 <sup>6</sup>	1,00
2	100	2,39	48·10 <sup>6</sup>	0
3	100	2,11	3·10 <sup>6</sup>	75
4	100	3,14	0,02·10 <sup>6</sup>	30
5	100	2,67	2,1·10 <sup>6</sup>	23
6	100	2,32	1,1·10 <sup>6</sup>	0
7	47	1,33		5·10 <sup>6</sup>
8	65	1,87		120

Die Ergebnisse zeigen, dass die Polymere, in denen der quaternäre Ammoniumgehalt größer als 1 mol/kg ist, eine wesentliche antimikrobielle Aktivität zeigen.

Patentansprüche

1. Verwendung von nicht-vernetzten Polymeren, gebildet aus einem Harzester und/oder -amid an den bzw. das durch eine kovalente, potentiell mit Wasser reaktive Bindung, quaternäre Ammoniumsalze gebunden sind, wobei der Gehalt an quaternären Ammonium wenigstens 1 Mol/kg beträgt, als antimikrobielle Mittel.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die genannten Polymere aus einem Esterharz und/oder -amid gebildet sind, an den bzw. das durch eine kovalente, potentiell mit Wasser reaktive Bindung quaternäre Ammoniumsalze der allgemeinen Formel (I) gebunden sind:

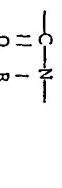


worin:

- A eine Funktion



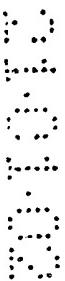
und/oder eine Amidfunktion



darstellt,

- R H oder CH<sub>3</sub> darstellt;

- B eine lineare oder verzweigte C<sub>0</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylengruppe darstellt oder eine Arylen- oder Arylalkylengruppe ist;



- R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, identisch oder verschieden voneinander, jeweils eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylkette darstellen;

- R<sub>3</sub> eine C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylkette oder eine Aryl- oder Arylalkylgruppe darstellt;

- X<sup>-</sup> ein Anion darstellt,

worin der Gehalt an quaternärem Ammonium wenigstens 1 Mol/kg beträgt.

3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an quaternärem Ammonium der Polymere wenigstens 2 Mol/kg, insbesondere wenigstens 3 Mol/kg, beträgt.

4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn B eine Arylen- oder Arylalkylengruppe darstellt und/oder R<sub>3</sub> eine Aryl- oder Arylalkylgruppe ist, der aromatische Ring eine Phenylgruppe ist und die Alkykette 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist.

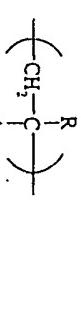
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsprozentsatz der quaternären Ammoniumsalze des Polymeres wenigstens 80 % der Polymermasse ausmacht.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsprozentsatz der quaternären Ammoniumsalze 100 % der Polymermasse ausmacht.

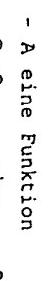
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 eines Polymeres, ausgewählt unter dem Bromid von N-Octyl-N,N-dimethylaminopropylmethacrylamid, dem Bromid von N-Dodecyl-N,N-dimethylaminopropylmethacrylamid, dem Bromid von N-Hexadecyl-N,N-dimethylaminopropylmethacrylamid, dem Chlorid von N-Octyl-N,N-dimethylaminopropylmethacrylamid, dem Chlorid von N-Dodecyl-N,N-dimethylaminopropylmethacrylamid, dem Chlorid von N-Hexadecyl-N,N-

dimethylaminopropylmethacrylamid, dem Co-Bromid von N-Octyl-N,N-dimethylaminooethylmethacrylat (47 %)-Co-Methacrylat (53 %) und dem Co-Bromid von N-Octyl-N,N-dimethylaminoethylmethacrylat (65 %)-Co-Methacrylat (45 %).

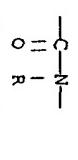
8. Nicht-vernetzte Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem Harzester und/oder -amid gebildet sind, an den bzw. das durch eine kovalente, potentiell mit Wasser reaktive Bindung quaternäre Ammoniumsalze der allgemeinen Formel (II) gebunden sind:



worin



und/oder eine Amidfunktion



darstellt,

- R H oder CH<sub>3</sub> darstellt;

- B eine lineare oder verzweigte C<sub>0</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylkette oder eine Arylen- oder Arylalkylengruppe darstellt;

- W<sup>+</sup> ein gesättigter oder ungesättigter Heterozyklus ist, umfassend ein durch R<sub>4</sub> substituiertes Stickstoffatom, oder direkt mit A oder B verbunden und der auch neben dem quaternisierten Stickstoff eines oder mehrerer Heteroatome, welche identisch oder verschieden voneinander sind, enthalten kann;

- R<sub>4</sub> eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylkette oder eine Aryl- oder Arylalkylgruppe darstellt;

- X<sup>-</sup> ein Anion darstellt,

mikrobiellen Eigenschaften.

- worin der Gehalt an quaternären Ammonium über 1 Mol/kg beträgt.
9. Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem Harzester und/oder -amid gebildet sind, an den bzw. das durch eine kovalente, potentiell mit Wasser reaktive Bindung quaternäre Ammoniumsalze gebunden sind, gleichzeitig umfassend Bausteine der Formel (I) und (II), wie sie in den Ansprüchen 2 und 8 definiert sind.
10. Polymere nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an quaternärem Ammonium wenigstens 2 Mol/kg, insbesondere wenigstens 3 Mol/kg, beträgt.
11. Polymere nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass wenn R<sub>3</sub> eine Arylen- oder Arylalkylengruppe darstellt und/oder R<sub>3</sub> eine Aryl- oder Arylalkylgruppe ist, der aromatische Ring eine Phenylgruppe ist und die Alkylketete 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist.
12. Polymere nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsprozentsatz von quaternarem Ammonium des Polymeren wenigstens 80 % der Polymermasse ausmacht.
13. Polymere nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsprozentsatz der quaternären Ammoniumsalze 100 % der Polymermasse ausmacht.
14. Polymere nach einem der Ansprüche 8 bis 13 zur Verwendung als antimikrobielles Mittel.
15. Verwendung der Polymere wie in einem der Ansprüche 1 bis 14 definiert, zur Herstellung von Gegenständen mit anti-

Verwendung nach Anspruch 15 zur Herstellung von medizinischem Material.

17. Verwendung der Polymere, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 14 definiert sind, zur Herstellung von Anstrichfarben oder Aus- bzw. Verkleidungen.

18. Anstrichfarbe, umfassend als Bindemittel ein Polymer wie es in einem der Ansprüche 1 bis 14 definiert ist.

19. Aus- bzw. Verkleidung von Fassaden, umfassend als Bindemittel wenigstens ein Polymer wie es in einem der Ansprüche 1 bis 14 definiert ist.

20. Verwendung von Polymeren wie in einem der Ansprüche 1 bis 14 definiert, zur Herstellung von Auto-Reparaturmitteln.

21. Verfahren zum Erhalten von Polymeren der Formel (III) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es in einem ersten Schritt darin besteht, ein Monomer, umfassend ein tertiäres Amin der Formel:



mit einem Alkylhalogenid der Formel R<sub>4</sub>X umzusetzen, wobei R, R<sub>4</sub>, X, A und B die im Anspruch 4 angegebene Bedeutung besitzen und W ein gesättigter oder ungesättigter Heterozyklus ist, der ein Stickstoffatom umfasst und auch neben dem Stickstoff ein oder mehrere Heteroatome, welche identisch oder verschieden voneinander sind, enthalten kann,

6 0 0 0 0 0

und in einem zweiten Schritt darin, das eine quaternäre Ammoniumgruppe enthaltende Monomer zu polymerisieren.